Ueber die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf 8 Homologe des Kaffeins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Otto Steffens

aus Alterstedt

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Halle a. S.
R. Paul Nietschmann Buchdruckerei
1912

Referent: Herr Professor Dr. Schulze.

Meinen lieben Eltern!

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
A. Allgemeiner Teil	7—23
B. Experimenteller Teil.	
1. Darstellung des 8 Methyldiphenyldesoxykaffeins	24—25
2. Jodmethylat des 8 Methyldiphenyldesoxykaffeins	25—26
3. Chlormethylat des 8 Methyldiphenyldesoxykaffeins	26
4. Platin- und Goldsalz des Chlormethylats	26—27
5. Reduktion des 8 Methyldiphenyldesoxykaffeins mit Jodwasserstoff	27—28
6. Acetylderivat des reduzierten 8 Methyldiphenyldesoxykaffeins	28—29
7. Einwirkung von Halogenen auf das 8 Methyldiphenyldesoxykaffein	29—30
8. Oxydation des 8 Methyldiphenyldesoxykaffeins	30—32
9. Methylderivat des oxydierten 8 Methyldiphenyldesoxykaffeins	32
10. Behandlung des oxydierten 8 Methyldiphenyldesoxykaffeins mit Säuren	33—34
11. Spaltung des 8 Methyldiphenyldesoxykaffeins	35—36
12. Darstellung des Körpers II	37—38
13. Pikrat und Pikrolonat des Körpers II	39
14. Wismutjodiddoppelsalz des Körpers II	39
15. Spaltung des Körpers II	39—41
16. Elektrolytische Reduktion des 8 Methylkaffeins	41—43
17. Weitere bei der Darstellung des 8 Methyldiphenyldesoxykaffeins erhaltene Produkte	43
18. Darstellung des 8 Phenylkaffeins	43—44
19. Phenylmagnesiumbromid und 8 Phenylkaffein	45—47

Digitized by the Internet Archive
in 2026

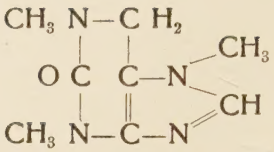
https://archive.org/details/IA41544727_0069

Allgemeiner Teil.

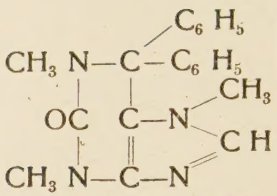
Bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Kaffein fand E. Enkelstroth[1]) neben Oxydationsprodukten des ersteren und einem Spaltungsprodukt des letzteren besonders zwei phenylhaltige Derivate des Kaffeins.

Das eine dieser beiden Produkte war aus dem Kaffein in der Weise entstanden, dass an Stelle des in 6 befindlichen O Atoms 2 Phenylgruppen getreten waren; es wurde von E. Enkelstroth Diphenyldesoxykaffein genannt. Etwas verwickelter verlief aller Wahrscheinlichkeit nach die Bildung des zweiten Reaktionsproduktes. Vermutlich fand infolge des starken Reduktionsvermögens des Phenylmagnesiumbromids eine Reduktion eines Teiles des Kaffeins zu Desoxykaffein statt, das mit überschüssigem Phenylmagnesiumbromid unter Bildung eines Additionsproduktes reagierte. Bei der Zersetzung mit Wasser war dann aus diesem Zwischenprodukt ein Desoxykaffeinderivat entstanden, in dem in 8 Stellung eine Phenylgruppe eingetreten war, während sich ein Wasserstoffatom unter Aufhebung der Doppelbindung bei 9 an das Stickstoffatom des Desoxykaffeins anlagerte.

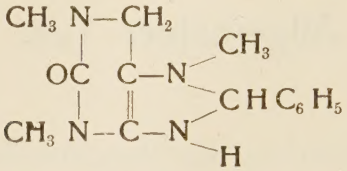
[1]) Dissertation Halle 1910.



Desoxykaffein



Diphenyldesoxykaffein



Additionsprodukt.

Da es theoretisch interessant erschien, zu erfahren, in welcher Weise 8 Substitutionsprodukte des Kaffeins mit Phenylmagnesiumbromid reagieren, habe ich das technisch erhältliche 8 Methylkaffein[1]) und das bisher noch nicht dargestellte 8 Phenylkaffein mit Phenylmagnesiumbromid behandelt. Dabei zeigte sich, dass hier ebenfalls zwei Reaktionen neben einander stattfinden, von denen die erste völlig analog wie beim Kaffein verläuft. Es entstand auch in unserem Falle eine Verbindung, die sich aus dem 8 Methylkaffein bez. 8 Phenylkaffein durch Ersatz eines O Atoms durch 2 Phenylgruppen gebildet haben konnte.

Dagegen war der Verlauf der zweiten Reaktion ein völlig abweichender. Eine vollständige Aufklärung des Mechanismus der zweiten Reaktionen war bisher noch nicht möglich, doch konnte festgestellt werden, dass keine Phenylreste in die erhaltenen Produkte eingetreten waren.

Um zunächst auf den aus 8 Methylkaffein bei der erstgenannten Reaktion entstandenen Körper einzugehen, so ist zu bemerken, dass er bereits von H. Schulze[2]) dargestellt und analysiert worden ist; es kommt ihm die Formel

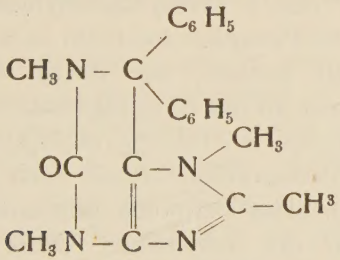
[1]) D. R. P. 121224. 128212. 146714. 151133. Böhringer u. Söhne.
[2]) H. Schulze, Ber. 40, 1740 (1907).

$C_{21}H_{22}N_4O$ zu. In seiner Struktur entspricht er zweifellos dem von E. Enkelstroth[1]) dargestellten Diphenyldesoxykaffein.

Einen Anhaltepunkt dafür geben die Spaltungsprodukte beider Körper. Während das Diphenyldesoxykaffein beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 200° in Ammoniak, Methylamin, Sarkosin, Kohlensäure, Benzophenon und Ameisensäure zerfällt, liefert das aus 8 Methylkaffein erhaltene Produkt bei der Spaltung Ammoniak, Methylamin, Sarkosin, Kohlensäure, Benzophenon und Essigsäure.

$$C_{21}H_{22}N_4O + 6\,H_2O = C_{13}H_{10}O + 2\,CH_3NH_2 + NH_3 + CO_2 + CH_3NHCH_2COOH + CH_3COOH.$$

Bemerkenswert ist dabei, dass der Zerfall in die genannten Stoffe schon bei 160—170° erfolgt. Die Bildung von Benzophenon beweist zudem, dass die beiden Phenylreste an ein C Atom, jedenfalls das in 6 Stellung befindliche, gebunden sind. Aus diesem Zerfall geht mit grosser Wahrscheinlichkeit hervor, dass der Körper $C_{21}H_{22}N_4O$ ein 8 Methyl 6 Diphenyldesoxykaffein von folgender Struktur ist.



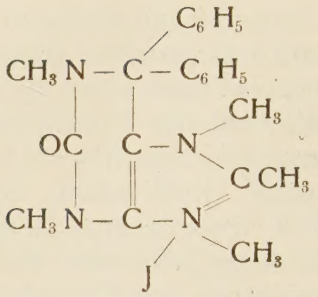
Da das 8 Methyldiphenyldesoxykaffein 4 tertiäre N Atome im Mol. besitzt, reagiert es mit Jodmethyl bei einer Temperatur von 130—140° unter Bildung eines quaternären Additionsproduktes, für das ich, im Hinblick auf die Arbeiten von E. Schmidt[2]) und H. Biltz[3]) über das Jodmethylat des Kaffeins, folgende Formel annehmen möchte.

---

[1]) Dissertation Halle 1910 p. 8.

[2]) A. 228. 174 (1885).

[3]) Ber. 43. 1617 (1910).



Beachtenswert ist, dass ein Auftreten von isomeren Additionsprodukten, etwa in 1 oder 7 Stellung, wie sie J. Tafel[1]) beim Jodmethylat des Kaffeins gefunden hat, nicht beobachtet werden konnte.

Versuche, aus dem Jodmethylat durch Ag_2O die freie Base abzuscheiden, unterblieben im Hinblick auf die vergeblichen Versuche E. Enkelstroths beim Jodmethylat des Diphenyldesoxykaffeins.[2])

Analog wie beim Diphenyldesoxykaffeins erhält man durch Reduktion des 8 Methyldiphenyldesoxykaffeins mit Jodwasserstoff und Phosphor bei nicht zu hoher Temperatur (125—130°) einen Körper, der durch Anlagerung von 2 Wasserstoffatomen an das Ausgangsmaterial entstanden ist.

$$C_{21}H_{22}N_4O + 2\,HJ = C_{21}H_{24}N_4O + 2\,J$$

Das neue Reduktionsprodukt wurde nach Beendigung der Reaktion in Form eines Perjodids gewonnen, aus dem es durch Behandeln mit schwefliger Säure in freier Form erhalten werden konnte.

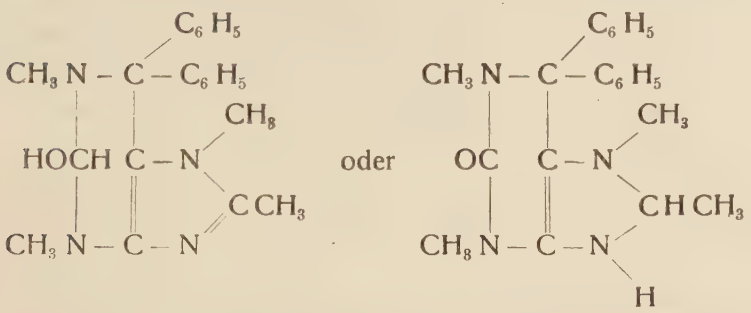
Lässt man die Reduktion bei höherer Temperatur, bei 200°, verlaufen, so findet eine Aufspaltung des Purinringes unter reichlicher Diphenylmethanbildung statt.

Mit Rücksicht auf die von E. Enkelstroth[3]) für das Reduktionsprodukt des Diphenyldesoxykaffeins aufgestellten

---

[1]) Ber. 32. 3212 (1899).
[2]) Diss, Halle 1910 p. 8.
[3]) Diss. Halle 1910 p. 11.

Formeln, glaube ich unserem Körper folgende Strukturen zuerteilen zu sollen:



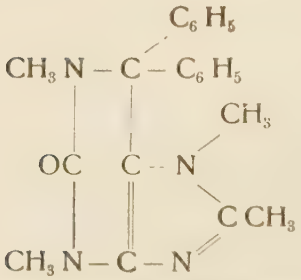
Welche von den beiden Formeln die zutreffendere ist, liess sich nicht feststellen. Jedenfalls ist eine dritte Möglichkeit, die Anlagerung des Wasserstoffs an die Doppelbindung 4.5, ausgeschlossen, da sich beim Erwärmen unseres Reduktionsproduktes mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat ein Acetylderivat bildet, was nur dann möglich erscheint, wenn eine Hydroxyl- oder Imidogruppe in ihm vorhanden ist.

Substitutionsprodukte des 8 Methyldiphenyldesoxykaffeins mit Chlor oder Brom vermochte ich nicht darzustellen. Die Einwirkung dieser Agention verlief so heftig, dass ein Zerfall des Moleküls die Folge war. Auch ein Versuch, auf indirektem Wege, durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Trichlormethylkaffein[1]), ein chlorhaltiges Derivat des 8 Methyldiphenyldesoxykaffeins zu erhalten, misslang.

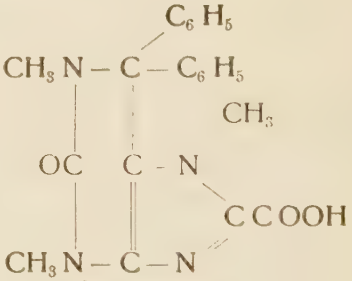
Weitaus verwickelter als beim Diphenyldesoxykaffein, das mit einer Reihe oxydierender Agentien immer in dasselbe 1.3.7 Trimethyl 2.8. dioxy 6 diphenyl 1.6. dihydropurin überging, verläuft die Oxydation unseres Körpers. Versuche in dieser Richtung wurden angestellt in der Hoffnung, die in 8 Stellung befindliche Methylgruppe zu einer Carboxylgruppe zu oxydieren, bez. wenn, was zu erwarten war, die

[1]) D. R. P. 146714.

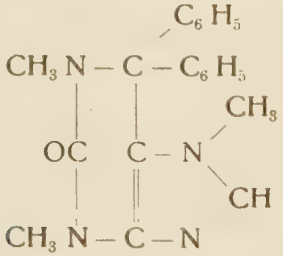
entstandene Säure unbeständig sein würde, unter Aboxydation der Methylgruppe Diphenyldesoxykaffein zu erhalten. Im Falle noch weitergehender Oxydation hätte dann aus dem primär entstandenen Diphenyldesoxykaffein das schon von E. Enkelstroth erhaltene 1.3.7 Trimethyl 2.8 dioxy 6 diphenyl 1.6 dihydropurin entstehen müssen.



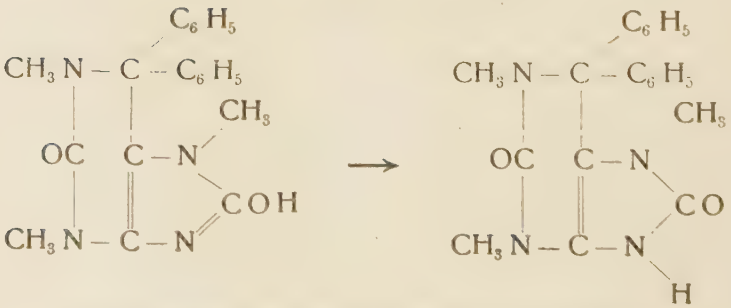
8 Methyldiphenyldesoxykaffein



Carbonsäure

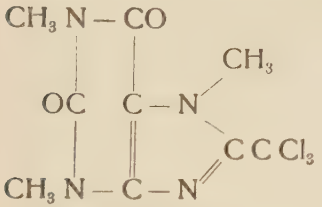


Diphenyldesoxykaffein

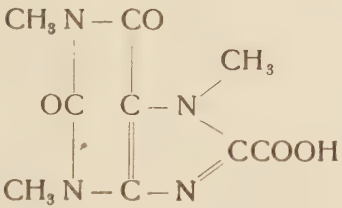


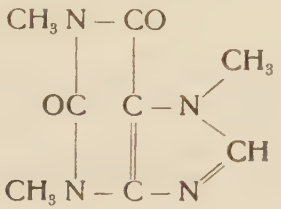
1.3.7 Trimethyl 2.8 dioxy 6 diphenyl 1.6 dihydropurin.

Diese Erwartung war um so berechtigter, als auch das Trichlormethylkaffein beim Kochen mit Wasser Kaffein[1]) liefert. Dieser Vorgang muss ebenfalls unter intermediärer Bildung einer Carbonsäure verlaufen.



Trichlormethylkaffein





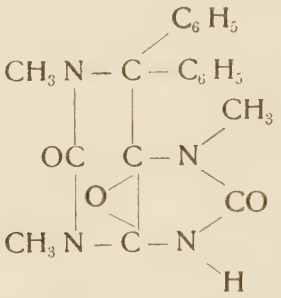
Kaffein

Bei der Ausführung der Oxydation mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung resultierte ein Körper mit schwach sauren Eigenschaften; aus seinen Lösungen in Alkalilauge durch Säuren, sogar durch Kohlensäure fällbar. Er zeigte sich jedoch mit keinem der erwarteten Produkte identisch; auch die Analyse, die die empirische Formel $C_{20}H_{22}N_4O_4$ ergab, bewies, dass die Oxydation noch weiter gegangen war, als erwartet wurde, da der neue Körper 2 Wasserstoff- und 2 Sauerstoffatome mehr aufwies, als das 1.3.7 Trimethyl 2.8 dioxy 6 diphenyl 1.6 dihydropurin.

Die zunächst liegende Annahme war, dass unter Aboxydation der Methylgruppe und Anlagerung eines Sauerstoff-Atoms an die Doppelbindung 4.5 aus dem 8 Methyldiphenyldesoxykaffein ein Körper von der Zusammensetzung

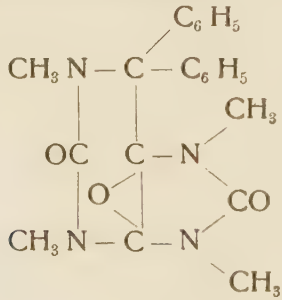
[1]) Böhringer u. Söhne D. R. P. 151133.

$C_{20}H_{20}N_4O_3 + H_2O$ entstanden sei. Die Konstitution dieses Körpers hätte wohl folgende sein können, nach der er als 1.3.7 Trimethyl 2.8 dioxy 4.5. endoxo 6 diphenyl 1.6.4.5 tetrahydropurin aufzufassen wäre:



Es ist das eine Formel, die ganz ähnlich derjenigen ist, welche E. Fischer für seine Oxytetramethylharnsäure[1]) in Erwägung gezogen hat; allerdings kommt dieser Oxytetramethylharnsäure nach H. Biltz[2]) eine wesentlich andere Konstitution zu.

Diese Auffassung wird durch die Tatsache gestützt, dass es gelang, durch Schütteln unseres Oxydationsproduktes mit Methylsulfat in alkalischer Lösung ein Methylierungsprodukt von der Zusammensetzung $C_{21}\ H_{22}\ N_4\ O_3$ zu gewinnen, dessen Struktur folgende sein könnte.



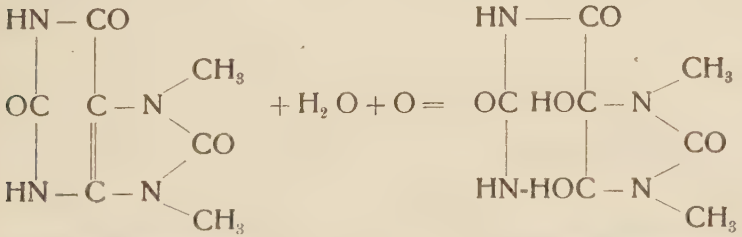
[1]) Ber. 32. 496 (1899).
[2]) Ber. 44. 285 (1911.)

Gegen diese Formulierung lässt sich der Umstand geltend machen, dass es nicht gelang, dem Oxydationsprodukt ohne tiefgreifende Zersetzung ein Molekül Wasser zu entziehen. Versuche nach dieser Richtung hin ergaben, dass der Körper beim Trocknen mehr an Gewicht verlor, als dem 1 Molekül Wasser entsprach. Wurde die Entwässerung bei niedrigerer Temperatur, bei 60° im Methylalkoholbad versucht, so trat überhaupt kein Gewichts-Verlust ein.

Aus diesem Grunde erscheint eine andere Erklärung, nach der das Oxydationsprodukt als ein Harnsäureglykol aufzufassen ist, viel wahrscheinlicher. Vor allem erklärt diese Auffassung, weshalb dem Körper kein Wasser entzogen werden kann.

In Versuchen neueren Datums hat nämlich H. Biltz nachgewiesen, dass Homologe der Harnsäure, im Gegensatz zur Harnsäure selbst, die bei gleicher Behandlung Alloxan liefert, bei Behandlung mit oxydierenden Agentien an die Doppelbindung 4.5 zwei OH Gruppen anlagern, und Harnsäureglykole[1]) bilden. Zum Beispiel erhielt er bei der Oxydation der Dimethylharnsäure in saurer Lösung die von E. Fischer[2]) dargestellte β Oxydimethylharnsäure, die er als ein Harnsäureglykol erkannte.

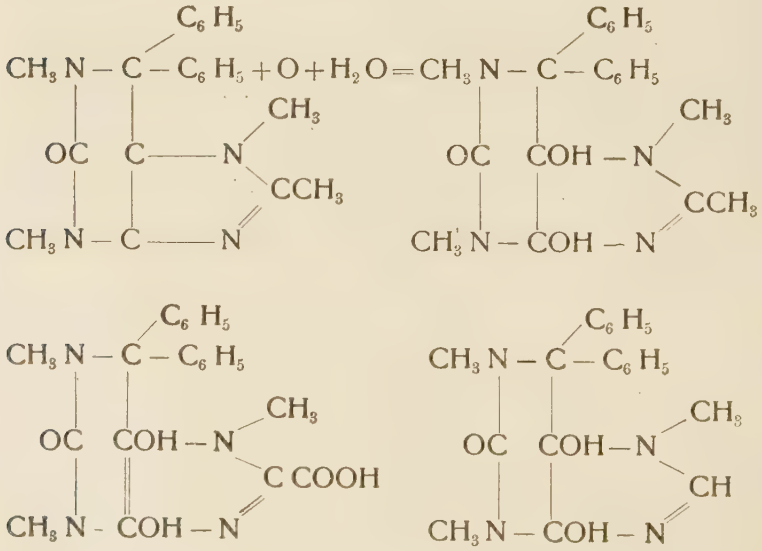
H. Biltz hat diesen Vorgang in folgender Weise formuliert.

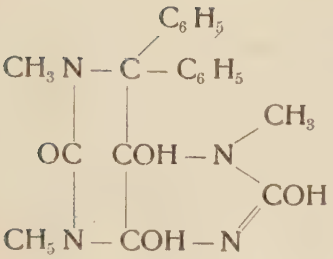


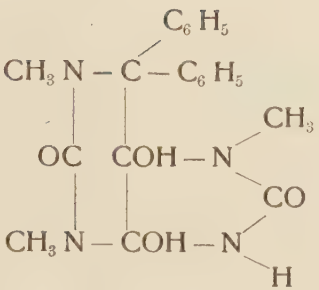
7.9 Dimethylharnsäure. 7.9 Dimethylharnsäureglykol.

[1]) Ber. 43. 1511 (1910). Ber. 43. 1580 (1910). Ber. 44. 1524 (1911).
[2]) Ber. 17. 1780 (1884).

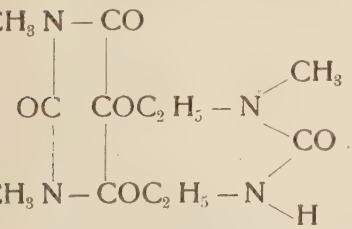
Nimmt man nun bei der Oxydation des 8 Methyldiphenyldesoxykaffeins einen ähnlichen Verlauf der Reaktion an, so müssten sich zunächst ebenfalls in 4 u. 5 Stellung 2 Hydroxylgruppen angelagert haben. Gleichzeitig hätte die in 8 Stellung befindliche Methylgruppe zu einer Carboxylgruppe oxydiert werden müssen, die dann durch CO_2 Verlust in eine CH Gruppe überging. Letztere könnte dann nochmals ein O Atom aufgenommen haben, und schliesslich das dort befindliche H Atom unter Lösung der Doppelbindung nach 9 an den Stickstoff gewandert sein. Dies so entstandene 1.3.7 Trimethyl 6 diphenyl 2.8 dioxy 4.5 dihydroxy 1.6.4.5 tetrahydropurin könnte sehr wohl als ein Analogon der Harnsäureglykole von H. Biltz aufgefasst werden. Den Verlauf der Reaktion könnte man durch folgende Formeln interpretieren.



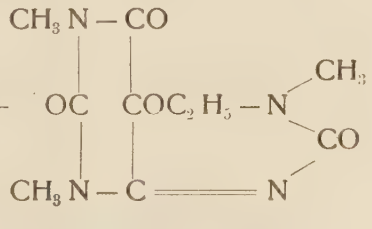




Die Zusammensetzung der Methylverbindung des Oxydationsproduktes lässt sich ebenfalls mit dieser neuen Auffassung durchaus in Einklang bringen. H. Biltz hat nämlich bei seinen Arbeiten über Isoharnsäurederivate[1]) festgestellt, dass Harnsäureglykoldialkylester unter geeigneten Bedingungen, so beim Erhitzen bis zum Schmelzen, ein Molekül des betreffenden Alkohols verlieren und in Isoharnsäurealphoxyverbindungen übergehen. So gewann er aus dem von Fischer durch Behandeln von Trimethylharnsäure mit Alkohol und Brom erhaltenem 1.3.7 Trimethylharnsäureglykoldiäthyläther durch Kochen mit Eisessig 1.3.7 Trimethyl 5 äthoxyisoharnsäure[2]).



1.3.7 Trimethyl 4.5 glykoldialkyläther.



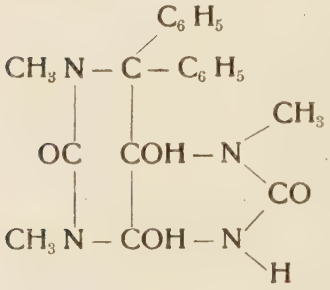
1.3.7 Trimethyl 5 äthoxyisoharnsäure.

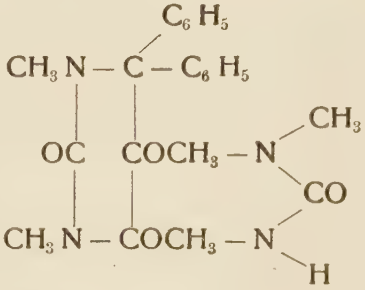
Diese Verhältnisse lassen sich sehr gut auf die Methylverbindung unseres Oxydationsproduktes übertragen.

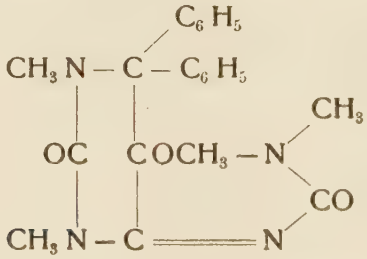
---

[1]) Ber. 43. 3553 (1910).
[2]) Ber. 43. 3554 (1910).

Es wäre nämlich möglich, dass bei der Behandlung mit Methylsulfat zunächst 2 Methylgruppen in das Harnsäureglykol eingetreten sein könnten, dann sofort 1 Molekül Methylalkohol ausgetreten wäre, und sich so ein der 1.3.7 Trimethyl 5 alphoxyisoharnsäure von H. Biltz entsprechender Körper gebildet hätte. Die Formel eines so konstituierten Körpers würde gut auf die bei der Analyse unserer Methylverbindung erhaltenen analytischen Daten passen.



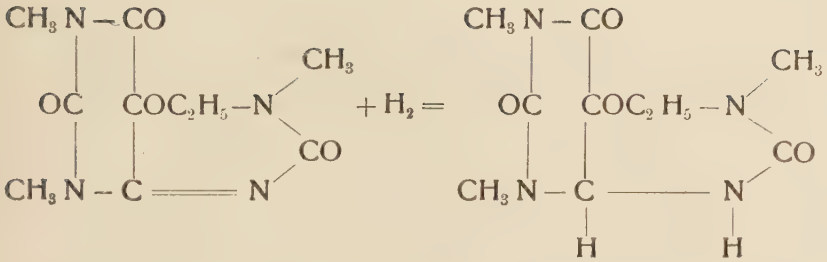




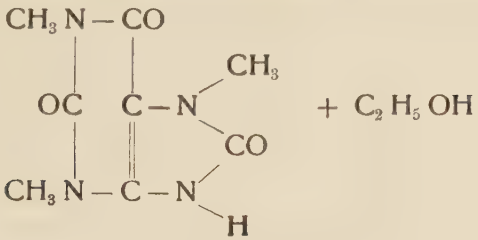
Übrigens hat H. Biltz[1]) noch eine eigenartige Reaktion dieser Isoharnsäurederivate beobachtet. Bei der Reduktion mit nascierendem Wasserstoff lagern sich nämlich 2 H Atome in 4. u. 9. Stellung unter Aufhebung der Doppelbindung an. Ein so entstandener Körper ist aber sehr unbeständig, er zerfällt sofort in Alkohol und die entsprechende normale Harnsäure.

---

[1]) Ber. 43. 3553 (1910).

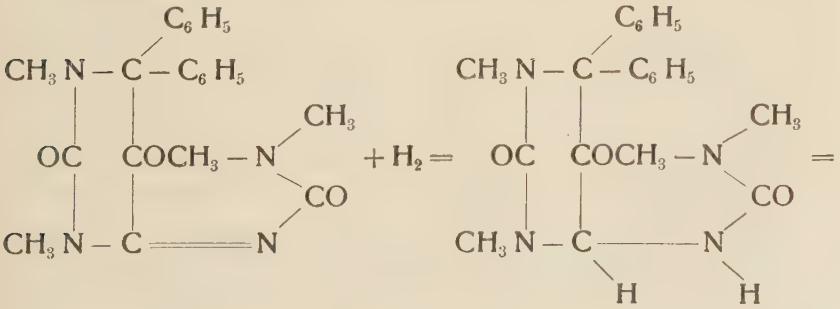


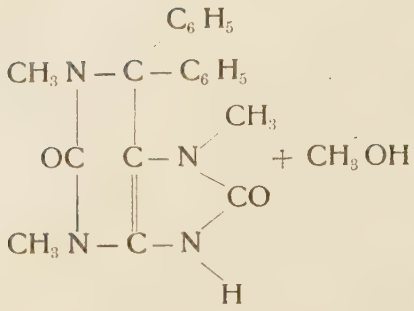
1.3.7 Trimethyl 5 aethoxyisoharnsäure. Reduktions-Produkt.



1.3.7 Trimethylharnsäure

Leider war es infolge Mangels an Material bisher nicht möglich, bei unserer Methylverbindung den entsprechenden Versuch anzustellen. Dieser Versuch wäre deshalb besonders interessant gewesen, weil die Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig zum 1.3.7 Trimethyl 2.8 Dioxy 6 Diphenyl 1.6 Dihydropurin hätte führen müssen, einem Körper, den bereits E. Enkelstroth, wie schon mehrfach erwähnt, bei der Oxydation seines Diphenyldesoxykaffeins erhalten hat.





1.3.7 Trimethyl 2.8 Dioxy 6 Diphenyl 1.6 Dihydropurin.

Bemerkenswert ist weiter, dass sich das 1.3.7 Trimethyl 2.8 dioxy 4.5 dihydroxy 6 diphenyl 1.6.4.5 tetrahydropurin bei längerem Erhitzen mit mässig verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure teilweise in ein Produkt von der Formel $C_{17}H_{16}N_2O$ verwandelt.

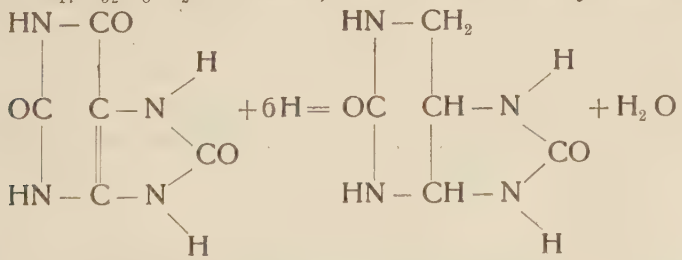
Ein Einblick in die Struktur des entstandenen Körpers oder den Verlauf der Reaktion war leider nicht möglich.

Ebensowenig gelang es, die Struktur des aus dem 8 Methylkaffein neben dem 8 Methyldiphenyldesoxykaffein entstehenden zweiten Körpers festzustellen, oder seine Entstehung zu erklären.

Dieses anscheinend aminartige Produkt wurde beim Aufarbeiten des Filtrats von der Fällung des 8 Methyldiphenyldesoxykaffeins in Form seines salzsauren Salzes erhalten. Letzteres enthielt Kristallwasser, dessen Bestimmung sich als nicht durchführbar erwies, da sich der Körper beim Trocknen zersetzte. Aus Methylalkohol und Aether, der mit Salzsäure versetzt war, umkristallisiertes Material zeigte diesen Uebelstand nicht, hielt aber dafür wechselnde Mengen Salzsäure hartnäckig fest, sodass sich auf diesem Wege die empirische Zusammensetzung des Körpers nicht ermitteln liess. Bei weitem noch zersetzlicher als das Chlorid war das freie Amin, das sich schon beim Freiwerden aus seinen Verbindungen unter Auftreten eines Geruches nach Methylamin zersetzte. Nach längeren Versuchen, haltbare

Derivate des Amins zu finden, gelang es endlich, das gut kristallisierende und wasserfreie Perchlorat darzustellen, dessen Analyse die Formel $C_{17}H_{32}N_8O_2(HClO_4)_2$ also für das freie Amin $C_{17}H_{32}N_8O_2$ ergab. Was die Konstitution dieser Verbindung anbelangt, so ist es, wie schon gesagt, nicht gelungen, dieselbe zu ermitteln. Die ursprüngliche und infolge der stark reduzierenden Eigenschaften des Amins naheliegende Vermutung, dass es das entsprechende Homologe von Tafels Desoxykaffein sei, hat sich nicht bewahrheitet. Ich habe, um durch direkten Vergleich festzustellen, ob in dem Körper etwa 8 Methyldesoxykaffein vorliege, nach dem Verfahren von Tafel[1]) 8 Methylkaffein elektrolytisch reduziert. Diese Reduktion verlief ganz in der gewünschten Weise, doch erwies sich unser Körper als verschieden von dem erhaltenen 8 Methyldesoxykaffein, dessen erwartete Zusammensetzung durch die Analyse bestätigt wurde. Auch die Spaltung mit Salzsäure liess keine weitgehenden Schlüsse auf den Bau unseres Amins zu. Bemerkenswert ist, dass der Zerfall des Moleküls, entsprechend seiner Labilität, schon bei 120—130° erfolgte und dieselben Spaltungsprodukte ergab, die man auch aus dem 8 Methylkaffein erhalten würde, nämlich Kohlensäure, Ammoniak, Methylamin und Sarkosin.

Eine andere Möglichkeit hinsichtlich der Struktur unseres Amins ist allerdings auch nicht ausgeschlossen. Es könnte nämlich, wenn man als seine Formel $C_9H_{16}N_4O$ statt $C_{17}H_{32}N_8O_2$ annimmt, aus dem 8 Methylkaffein in

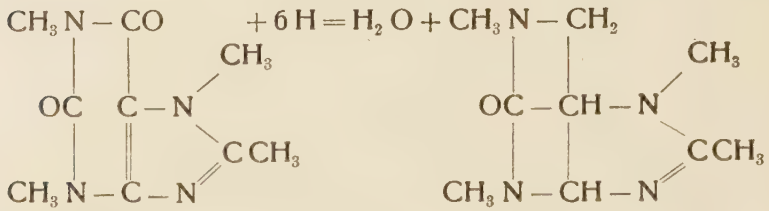


Harnsäure. Puron.

[1]) Ber. 32. 75 (1899).

ähnlicher Weise entstanden sein, wie das Puron aus der Harnsäure[1]). Letztere nimmt bekanntlich bei geeigneter Behandlung 6 Wasserstoffatome auf und geht in Puron über.

In ähnlicher Weise könnte auch die Reduktion in unserem Falle verlaufen sein.



Diese Annahme konnte aber bisher noch nicht bewiesen werden.

Dagegen spricht, dass der C Gehalt bei der Analyse des Perchlorats um 1,4% niedriger gefunden worden ist, als die Theorie verlangt.

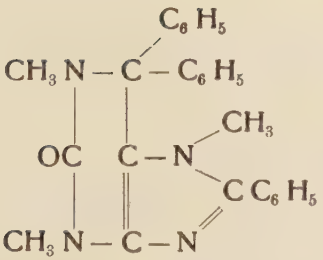
Um nun die Einwirkung des Phenylmagnesiumbromids auf noch ein anderes Derivat des Kaffeins zu untersuchen, war ich genötigt, das bisher noch nicht beschriebene Phenylkaffein darzustellen. Das Ausgangsmaterial war das von W. Traube[2]) beschriebene 8 Phenyltheophyllin, aus dem sich das 8 Phenylkaffein ohne Mühe durch Schütteln mit Methylsulfat in alkalischer Lösung gewinnen liess.

Was nun die Produkte anbetrifft, die aus dem Phenylkaffein durch Behandeln mit Phenylmagnesiumbromid gewonnen wurden, so scheinen sie den beiden aus 8 Methylkaffein erhaltenen Körpern zu entsprechen. Das eine, dem die empirische Zusammensetzung $C_{26}H_{24}N_4O$ zukommt, ist offenbar ein 8 Phenyl 6 diphenyldesoxykaffein.

---

[1]) Tafel Ber. 34. 259 (1902).

[2]) Ber. 39. 233 (1906) 8 Phenyltheophyllin wurde aus 1.3 Dimethyl 2.6 Dioxy 4.5 Diamidopyrimidin hergestellt, das ich der Freundlichkeit der Firma Beyer & Co. verdanke.



Den gleichen Körper hat schon H. Schulze,[1]) als er Aethoxy und Methoxykaffein der Grignardschen Reaktion unterwarf, dargestellt, wobei von ihm die Vermutung ausgesprochen wurde, dass bei der Entstehung des Körpers eine Verdrängung der Aethoxy resp. Methoxygruppe durch den Phenylrest stattgefunden haben müsse. Die Bildung des gleichen Produktes aus dem Phenylkaffein ist eine Bestätigung dieser Vermutung.

Für den aus dem 8 Phenylkaffein entstandenen zweiten Körper konnte die Formel $C_{27}\,H_{36}\,N_8\,O_4$ ermittelt werden. Auch er wurde mit Rücksicht auf die zu erwartende Labilität der freien Base und infolge Materialmangels nur in Form des Perchlorats dargestellt und analysiert. Aus seiner empirischen Zusammensetzung lässt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, dass er ganz analog wie das entsprechende Produkt aus 8 Methylkaffein bezüglich seiner Struktur zusammengesetzt sein muss.

Es wäre auch hier möglich, wenn man den bei der Analyse gefundenen C Gehalt zu niedrig ansetzt, ihm die Formel $C_{14}\,H_{18}\,N_4\,O$ zuzuerkennen, dann müsste sich seine Entstehung ebenfalls durch sehr weitgehende Reduktion des 8 Phenylkaffeins vollzogen haben. Eine eingehende Untersuchung des Körpers und Spaltungsversuche konnten leider nicht angeführt werden, da das vorliegende Material bei weitem nicht ausreichte.

---

[1]) Ber. 40. 1745 (1907).

Experimenteller Teil.

Darstellung des 8 Methyldiphenyldesoxykaffeins.

12 g Magnesiumspäne 77 g Brombenzol und etwas Jod wurden in einem geräumigen Rundkolben mit etwa 250 ccm absolutem Aether übergossen und unter zeitweiliger Kühlung zur Reaktion gebracht; zur Vollendung der Reaktion musste zuletzt einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt werden. Alsdann goss ich in diese Flüssigkeit eine warme Lösung von 16,9 g trocknem 8 Methylkaffein in 2 Liter Benzol langsam, unter Umschwenken ein. Es entstand ein weisser, voluminöser Niederschlag, der sich nach 5 stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade allmählich bräunlichgelb färbte, während die überstehende Flüssigkeit eine rotgelbe Farbe annahm. Nach dem Stehen über Nacht zersetzte ich die Reaktionsflüssigkeit mit einer Mischung von 160 g Eis und 160 g 40 % Salzsäure, trennte im Scheidetrichter und schüttelte die benzolische Lösung dreimal mit je 100 ccm 25 % Salzsäure aus. Bei der Neutralisation der vereinigten, filtrierten, salzsauren Lösungen mit kristallisiertem Natriumkarbonat, unter Anwendung von Kongopapier als Indikator, schied sich an der Oberfläche der Flüssigkeit ein brauner, körniger Niederschlag ab, der sich teilweise an den Wandungen festsetzte. Der neue Körper wurde abgesogen, durch Lösen in Aceton von etwas mitgerissenem Magnesiumkarbonat befreit, dann das Aceton abdestilliert, und der Rückstand auf Ton gestrichen. Die Tonplatte mit dem Körper blieb in einer Petrischale, auf deren Boden sich etwas Alkohol

befand, einen Tag lang stehen. Bei dieser Aufbewahrung des Körpers in der Alkoholatmosphäre nahm der Ton den grössten Teil der Verunreinigungen auf. Das durch diese Behandlung schon fast farblos gewordene Produkt liess sich durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol völlig reinigen. Schmelzpunkt 224—225°. Die Analysen und sonstigen Eigenschaften des Körpers sind bereits von H. Schulze, Ber. 40. 1749, veröffentlicht worden.

Jodmethylat der 8 Methyldiphenyldesoxykaffeins.

3 g des getrockneten 8 Methyldiphenyldesoxykaffeins übergoss ich mit 10 ccm Jodmethyl und erhitzte im geschlossenen Rohr eine Stunde lang auf 130 bis 140°. Das rötlichbraune Reaktionsprodukt wurde in heissem Wasser unter Zusatz von schwefliger Säure gelöst und dann heiss filtriert, worauf beim Erkalten das Jodmethylat in langen, schwach gelben Nadeln auskristallisierte. Das Rohprodukt konnte durch Behandeln mit Tierkohle und Kristallisieren aus heissem Wasser gereinigt werden. Der neue Körper kristallisierte in langen, farblosen Nadeln, die sich dem Lichte ausgesetzt, schwach gelblich färbten. Die Ausbeute aus 5 g Ausgangsmaterial betrug 6,1 Jodmethylat. Der Körper ist löslich in Alkohol und Wasser; er schmilzt bei 215—216° unter Schäumen.

Zur Analyse trocknete ich die Substanz im Vakuum.

Berechnet für $C_{22}H_{25}N_4OJ + 1\,H_2O$ 3,56% H_2O.
„ „ $C_{22}H_{25}N_4OJ + 1^1/_2\,H_2O$ 5,24% H_2O.

0,2990 Jodmethylat verloren bei 100° u. 40 mm 0,0128 H_2O, gefunden: 4,414% H_2O.

0,4850 Jodmethylat verloren bei 100° u. 40 mm 0,0214 H_2O, gefunden: 4,412% H_2O.

Berechnet für $C_{22}H_{25}N_4OJ$.
54,08 % C, 5,16 % H, 26,01 % J.
S = 0,1918, 0,0906 H_2O, 0,3786 CO_2,
gefunden: 5,284 % H, 53,83 % C.
0,2862 S, 0,1380 Ag J,
gefunden: 26,06 % J.

Chlormethylat des 8 Methyldiphenyldesoxykaffeins.

Das Jodmethylat des 8 Methyldiphenyldesoxykaffeins wurde in Wasser gelöst, und die klare Lösung mit Chlorsilberpaste längere Zeit geschüttelt; dabei schied sich gelbes Jodsilber ab. Als eine Probe des Filtrats sich als jodfrei erwies, filtrierte ich die gesamte Flüssigkeit und dampfte das klare Filtrat auf dem Wasserbade bis zur Kristallisation ein. Das Chlormethylat kristallisierte in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 219—220°. Ausbeute quantitativ. Der Körper ist leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Berechnet für $C_{22}H_{25}N_4OCl + 3\,H_2O$ 11,98 % H_2O
0,3886 S verloren bei 100° u. 40 mm 0,0462 H_2O,
gefunden: 11,89 % H_2O.

Berechnet für $C_{22}H_{25}N_4OCl$ 8,93 % Cl.
0,3424 S, 0,1230 Ag Cl.,
gefunden: 8,81 % Cl.

Platin und Goldsalz des Chlormethylats.

Versetzt man die Lösung des Chlormethylats mit Platinchloridlösung, so fällt ein gelbbraunes, aus heissem Wasser gut kristallisierendes Platindoppelsalz aus. Schmelzpunkt unscharf, bei 234° Schwärzung, bei 241° Aufschäumen

Berechnet für $(C_{22}H_{25}N_4O)_2PtCl_6$ 17,24 % Pt.
0,2228 S, 0,0380 Pt.
gefunden: 17,06 % Pt.

In gleicher Weise liess sich durch Versetzen der Lösung des Chormethylats mit überschüssiger Goldlösung ein Golddoppelsalz darstellen, das aus warmen Aceton in gelbroten Nadeln kristallisierte. Schmelzpunkt 227° — 228° unter Schäumen.

Berechnet für $C_{22}H_{25}N_4OAuCl_4$ 28,16% Au,
0,3050 S, 0,0866 Au.
gefunden: 28,39% Au.

Reduktion des 8 Methyldiphenyldesoxykaffeins durch Jodwasserstoff.

2 g des 8 Methyldiphenyldesoxykaffeins erhitzte ich mit 10 ccm 50% Jodwasserstoffsäure und etwa 0,5 g amorphen Phospor im geschlossenen Rohr eine Stunde lang auf 125—130°. Nach dem Erkalten und Oeffnen des Rohrs wurde die unverbrauchte Jodwasserstoffsäure von dem rötlichbraunen, fest an den Wandungen haftenden Reaktionsprodukt, einem Perjodid, abgegossen, und der in der Säure gelöste neue Körper mit Jod als Perjodid gefällt. Letzteres vereinigte ich nach dem Filtrieren mit der Hauptmenge des noch im Rohr befindlichen Produkts. Die harten Klumpen des Perjodids verrieb ich mit Sand, löste nach Zusatz von schwefliger Säure in heissem Wasser und filtrierte vom ungelösten Phosphor ab. Aus dem klaren Filtrat fiel nach Zusatz von Natriumcarbonat bis zur deutlich alkalischen Reaktion das Reduktionsprodukt in langen Nadeln aus. Das Rohprodukt liess sich durch mehrfaches Umkristallisieren aus heissem Wasser reinigen. Löslichkeitsoptimum 70—80°. Der alkalischen Mutterlauge konnte zuletzt noch der Rest des darin in Lösung gebliebenen Reduktionsproduktes durch mehrmaliges Ausschütteln mit Chloroform entzogen werden. Nach Abdunsten des Chloroforms wurde der sirupöse Rückstand mit Wasser verrieben und nach dem Erstarren umkristallisiert. Die Ausbeute aus

5 g Ausgangsmaterial betrug 3,8 g Reduktionsprodukt. Der Schmelzpunkt war unscharf. Bei 80° begann der Körper zu sintern, aber schmolz erst bei etwa 178° unter Zersetzung.

Er ist leicht löslich in Essigäther, Chloroform, Eisessig, Alkohol und Aceton, löslich in Benzol, schwer löslich in Aether, unlöslich in Petroläther. Auch in Wasser von 70—80° ist er ziemlich leicht löslich, eine bei dieser Temperatur gesättigte Lösung trübt sich sowohl bei stärkerem Erwärmen wie beim Abkühlen. Von konzentrierter Schwefelsäure wird er mit orangegelber Farbe aufgenommen.

Zur Analyse verwandte ich Material, das zuvor im Methylalkoholbad (Vakuum) getrocknet war.

Berechnet für $C_{21}H_{24}N_4O + 3^1/_2 H_2O$ 15,32% H_2O.

0,2578 S verloren bei 60° und 40 mm 0,0390 H_2O,
gefunden: 15,13% H_2O.

0,2452 S verloren bei 60° und 40 mm 0,0372 H_2O,
gefunden: 15,17% H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{24}N_4O$.

72,34% C, 6,94% H, 16,12% N,

0,2080 S, 0,5524 CO_2, 0,1320 H_2O,
gefunden: 72,43% C, 7,101% H.

0,1848 S, 0,4917 CO_2, 0,1168 H_2O,
gefunden: 72,57% C, 7,07% H.

0,4304 S, nach Kjeldahl verbraucht 49,54 ccm $\frac{N}{10}$ HCl,
gefunden: 16,13% N.

0,3936 S, nach Kjeldahl verbraucht 45,2 ccm $\frac{N}{10}$ HCl,
gefunden: 16,12% N.

Acetylderivat des reduzierten 8 Methyldiphenyldesoxykaffeins.

1 g des getrockneten Reduktionsproduktes kochte ich mit 1 g entwässerten Natriumacetat und 4 g Essigsäureanhydrid $^1/_4$ Stunde am Rückflusskühler. Sodann wurde

durch Erhitzen im Wasserbade das überschüssige Essigsäureanhydrid verjagt und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Die trübe, wässerige Lösung machte ich hierauf mit Natriumcarbonat alkalisch und schüttelte mehrmals mit Aether aus. Die nach dem Abdunsten des Aethers verbliebene krümelige Masse liess sich durch Umkristallisieren aus verdünntem Weingeist reinigen. Die Ausbeute betrug etwa 0,7 g.

Das Acetylderivat kristallisierte in rautenförmigen Täfelchen vom Schmelzpunkt 171—172°. Es ist löslich in Alkohol, Essigäther, Benzol, Chloroform, Eisessig, Aceton und Aether.

Berechnet für $C_{23}H_{26}N_4O_2$
70,71 % C, 6,71 % H, 14,39 % N.
0,1960 S, 0,5080 CO_2, 0,1203 H_2O,
gefunden: 70,69 % C, 6,87 % H.
0,2076 S, 0,5400 CO_2, 0,1302 H_2O,
gefunden: 70,94 % C, 7,01 % H.
0,2274 S, 29,2 ccm N bei 739 mm u. 19°,
gefunden: 14,59 % N.

Die Einwirkung von Halogenen auf das 8 Methyldiphenyldesoxykaffein.

1 g des getrockneten 8 Methyldiphenyldesoxykaffeins wurde in einem Schälchen unter eine Glasglocke gebracht, unter der sich ein offenes Gefäss mit Brom befand und so 12 Stunden lang der Einwirkung von Bromdämpfen ausgesetzt. Es war zu beobachten, dass der Körper Brom in grossen Mengen aufnahm, doch gelang es nach Entfernung des überschüssigen Brom mit Natriumbisulfitlösung nicht, aus der braun und schmierig gewordenen Masse ein kristallisierendes Produkt zu isolieren.

Da bei diesem Verfahren die Einwirkung des Broms auf das 8 Methyldiphenyldesoxykaffein offenbar zu heftig

vor sich ging, modifizierte ich den Versuch in folgender Weise: Zu einer Lösung von 2 g des getrockneten Ausgangsmaterials in Eisessig liess ich aus einer Bürette Bromeisessiglösung (Br. 1 ccm, Eisessig 4 ccm) zutropfen, bis die Lösung anfing sich zu trüben und ein bräunlicher Niederschlag eines Perbromids erfolgte. Verbraucht waren 6,3 ccm Bromeisessiglösung. Hierauf reduzierte ich mit SO_2 Lösung bis zum Verschwinden der Braunfärbung und machte mit Natriumcarbonat alkalisch, wobei eine gelblich gefärbte, amorphe Masse ausfiel, die aus Alkohol umkristallisiert werden konnte. Dieses Produkt erwies sich jedoch nach mehrmaligem Umkristallisieren durch Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften als Ausgangsmaterial, das durch einige Zersetzungsprodukte gefärbt war.

Ebensowenig, wie bei Einwirkung von Brom bromhaltige Produkte zu fassen waren, gelang es analoge chlorhaltige Körper zu gewinnen. Auch Chlorierungsversuche schienen nur eine tiefgreifende Zersetzung des Körpers zu bewirken. Der Versuch einer Chlorierung ging in folgender Weise vor sich. 2 g des im Vakuum getrockneten 8 Methyldiphenyldesoxykaffeins löste ich in Chloroform, das vorher mehrere Male mit Wasser ausgeschüttelt und dann über wasserfreien Natriumsulfat getrocknet war, und leitete etwa 10 Minuten trockenes Chlor hindurch, wobei Geruch nach Phosgen auftrat. Sodann wurde mit Petroläther gefällt. Es schied sich eine geringe Menge eines schwach grünlich gefärbten, fest am Boden haftenden Produktes ab, aus dem sich jedoch kein einheitlicher Körper isolieren liess.

Oxydation des 8 Methyldiphenyldesoxykaffeins.

1 g des 8 Methyldiphenyldesoxykaffeins löste ich in stark verdünnter Schwefelsäure und liess 0,8 g Kaliumdichromat in der 20fachen Menge Wasser gelöst in kleinen Portionen der vorher erwärmten schwefelsauren Lösung zufliessen.

Es erfolgte zuerst ein gelber, voluminöser Niederschlag, der sich zunächst beim Umschwenken wieder auflöste. Bei weiterem Zusatz der Dichromatlösung trübte sich die Flüssigkeit und nahm infolge der Reduktion des Dichromats eine grünliche Farbe an, während ein schwacher Geruch nach Benzophenon auftrat. Gegen Ende der Reaktion schied sich ein halbfestes, teilweise kristallinisches Produkt ab, welches sich beim Erkalten am Boden des Gefässes festsetzte. Ich filtrierte nun die überstehende, schmutzig-grün gefärbte Flüssigkeit ab und übergoss den Rückstand mit erwärmter, stark verdünnter Natronlauge. Die so erhaltene, durch Benzophenon etwas trübe Lösung des Natriumsalzes filtrierte ich von dem Ungelösten, etwas Chromhydroxyd und Benzophenon, ab und zerlegte mit verdünnter Schwefelsäure, wobei der neue Körper als feines, weisses Pulver ausfiel, das bei längerem Verweilen in der Flüssigkeit kristallinische Struktur annahm. Zur Reinigung wurde das Oxydationsprodukt in warmem Essigäther gelöst, aus dem es nach dem Versetzen mit Petroläther und 12 stündigem Stehen in schönen 6 eckigen Tafeln auskristallisierte. Durch Ausschütteln der grün gefärbten Mutterlauge sowie der zuerst erhaltenen alkalischen Lösung des neuen Körpers mit Aether liessen sich beim Abdunsten des letzteren beträchtliche Mengen von Benzophenon, welches als Nebenprodukt entstanden war und durch seinen Schmelzpunkt und sein Kristallisationsvermögen identifiziert werden konnte, gewinnen. Die Ausbeute an Oxydationsprodukt betrug 25 bis 30% des angewandten Ausgangsmaterials. Der Körper ist löslich in Alkohol, Essigester und Benzol, leicht löslich in Aceton, Eisessig und Chloroform, etwas löslich in Aether, fast unlöslich in Petroläther. Er hat nur sehr schwach saure Eigenschaften, z. B. lässt er sich aus seiner Lösung in Aetzalkalien schon durch Kohlensäure ausfüllen. Von 125° an beginnt der Körper zu sintern und schmilzt unscharf zwischen 220 und 235°.

Die Analysen mussten mit lufttrockenem Material ausgeführt werden, da sich der Körper beim Trocknen im Vakuum zersetzte.

Berechnet für $C_{20} H_{22} N_4 O_4$

62,80 % C, 5,80 % H, 14,66 % N,

0,2032 S, 0,4706 CO_2, 0,1130 H_2O

gefunden: 63,13 % C, 6,22 % H.

0,2012 S, 0,4650 CO_2, 0,1112 H_2O,

gefunden: 63,09 % C, 6,04 % H.

0,5104 S nach Kjeldahl verbraucht 52,8 ccm $\frac{N}{10}$HCl,

gefunden: 14,52 N.

0,2126 S 27 ccm N bei 747 mm und 16°,

gefunden: 14,75 % N.

Methylderivat des oxydierten 8 Methyldiphenyl-desoxykaffeins.

Zur Darstellung eines Methylierungproduktes wurde 1 g des Oxydationsproduktes in etwas mehr wie ausreichender Menge Kaliumhydroxyd gelöst, und die alkalische Lösung mit Methylsulfat in der bei Methylierungen üblichen Weise geschüttelt. Nach einiger Zeit schied sich ein kristallinisches Reaktionsprodukt ab, das nach dem Filtrieren und Trocknen durch Kristallisation aus Alkohol gereinigt werden konnte. Der Schmelzpunkt der mehrfach kristallisierten Präparate lag bei 205—206°. Ausbeute gut. Der Körper ist löslich in Alkohol, Cloroform, Aceton, Essigester, Eisessig und Benzol; schwer löslich in Aether und Petroläther; fast unlöslich in Wasser.

Berechnet für $C_{21} H_{22} N_4 O_3$.

66,62 % C, 5,86 % H, 14,82 % N.

0,1940 S, 0,4720 CO_2, 0,1080 H_2O,

gefunden: 66,35 % C, 6,22 % H.

0,1890 S, 23,4 ccm N bei 769 mm u. 15°,

gefunden 14,85 % N.

0,5160 S nach Kjeldahl verbraucht 54,18 ccm $\frac{N}{10}$HCl,

gefunden: 14,71 % N.

Behandlung des oxydierten 8 Methyldiphenyldesoxykaffeins mit Säuren.

Bei mehrfachen Darstellungen des Oxydationsproduktes fiel es auf, dass sich aus den grün gefärbten, chromhaltigen Mutterlaugen bei starkem Eindampfen ein Körper abschied, welcher sich von dem zuerst gefundenen Reaktionsprodukt dadurch unterschied, dass er sich nicht in Natronlauge löste. Diese neue Substanz war aus dem Oxydationsprodukt durch das Erhitzen mit der konzentrierten Säure entstanden, wie folgender Versuch zeigte.

1 g des Oxydationsproduktes löste ich in 25 ccm 40% Salzsäure und erhitzte unter Rückflusskühlung. Schon nach etwa 2 bis 3 Minuten trübte sich die ursprünglich klare, etwas gelblich gefärbte Flüssigkeit. Das Erhitzen setzte ich noch einige Zeit fort und verdünnte dann die Reaktionsflüssigkeit mit Wasser. Es fiel ein weisser, amorpher Niederschlag aus, den ich nach dem Filtrieren mit verdünnter Natronlauge erwärmte, wodurch etwas unverändertes Ausgangsmaterial in Lösung ging. Der in Natronlauge unlösliche Teil des Niederschlages wurde mit warmem Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umgelöst, aus dem er in feinen, langen Nadeln kristallisierte.

Um eine bessere Ausbeute zu erhalten, und das Oxydationsprodukt womöglich quantitativ in den neuen Körper überzuführen, nahm ich das Erhitzen desselben mit der Salzsäure im geschlossenen Rohr vor. Zu diesem Zwecke wurde 1 g des Ausgangsmaterials mit 15 ccm 25% Salzsäure im geschlossenen Rohr 2 Stunden lang auf 120 bis 130° erhitzt, und dann der Rohrinhalt in der vorher beschriebenen Weise aufgearbeitet. Doch zeigte sich bei diesem Verfahren keine bessere Ausbeute, auch hier blieben beträchtliche Mengen des Ausgangsmaterials unverändert.

Da diese zwei beschriebenen Methoden nur mangelhafte Ausbeute gaben, wiederholte ich den gleichen Versuch mit Schwefelsäure.

1 g des Ausgangsmaterials wurde in einem Erlenmeyerkölbchen mit 20 ccm 50% Schwefelsäure übergossen, einmal aufgekocht und dann eine halbe Stunde auf einer, dem Sieden nahen Temperatur gehalten. Die anfangs farblose Flüssigkeit färbte sich bald gelb, schliesslich gelbbraun, während gegen Ende der Reaktion das Ausgangsmaterial, das zuerst in der Flüssigkeit suspendiert war, fast völlig in Lösung ging. Jetzt verdünnte ich mit Wasser, wobei ein voluminöser Niederschlag erfolgte, und stumpfte die überschüssige Säure mit Natriumcarbonat ab. Sodann wurde von dem teilweise fest an den Wandungen und am Boden des Reaktionsgefässes haftenden, schwach gelblich gefärbten Niederschlage abfiltriert, und letzterer mit warmer verdünnter Natronlauge, die etwas unverändertes Ausgangsmaterial aufnahm, ausgewaschen. Der Rückstand konnte dann aus Alkohol umgelöst werden, aus dem er in langen, spitzen Nadeln kristallisierte. Die Ausbeute betrug 25 bis 30% des Ausgangsmaterials. Der Körper sowie seine alkoholische Lösung zeigen eine schwach bläulich violette Fluorescenz. Er schmilzt nicht ganz scharf gegen 182°. Löslich ist er in Alkohol, Aceton, Benzol, Eisessig und Essigester, etwas schwerer löslich in Aether, wenig löslich in Petrolaether.

Berechnet für $C_{17}H_{16}N_2O$
77,23% C, 6,10% H, 10,61% N.
0,1940 S, 0,5490 CO_2, 0,1106 H_2O,
gefunden: 77,18% C, 6,37% H.
0,2042 S, 0,5770 CO_2, 0,1172 H_2O,
gefunden: 77,06% C, 6,42% H.
0,1991 S gaben 18,7 ccm N bei 760 mm u. 22°,
gefunden: 10,87% N.
0,1671 S gaben 15,9 ccm N bei 753 mm u. 22°,
gefunden: 10,91% N.

Spaltung des 8 Methyldiphenyldesoxykaffeins.

10 g Methyldiphenyldesoxykaffein wurden mit 50 ccm conc. Salzsäure (1,24) im geschlossenen Rohr zwei Stunden auf 160—170° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich beträchtlicher Druck von Kohlensäure (Barytwasser). Der Rohrinhalt bestand aus zwei Schichten, von denen die obere beim Einstellen des Rohres in Eiswasser kristallinisch erstarrte, sodass die untere wässrige Schicht abgegossen werden konnte. Diese saure Flüssigkeit trübte sich beim Verdünnen mit Wasser und wurde deshalb mit Aether ausgeschüttelt. Die so erhaltenen ätherischen Lösungen verwandte ich zum Auflösen des im Rohre verbliebenen kristallinischen Rückstandes. Nach Reinigung dieser Aetherlösung durch Ausschütteln mit verdünnter Sodalösung trocknete ich sie mit Natriumsulfat und destillierte dann den Aether ab. Nach dem Verdunsten des Aethers verblieb ein hellgelbes Oel, das beim Abkühlen und Tupfen mit einer Spur Benzophenon kristallinisch erstarrte. Nach dem Umkristallisieren aus Petroläther zeigte das Produkt Schmelzpunkt (48°) und sonstige Eigenschaften des Benzophenons. Die vom Benzophenon befreite, saure, wässrige Lösung wurde zunächst zur Entfernung des Salzsäureüberschusses bei gelinder Wärme auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Den dabei erhaltenen kristallinischen Salzrückstand löste ich in Wasser, gab PbO im Ueberschuss hinzu und schüttelte zunächst in einer Selterwasserflasche 3 Stunden auf der Maschine. Die nun stark ammoniakalisch riechende Flüssigkeit brachte ich in einen Rundkolben, gab noch etwas frisches Bleioxyd hinzu und erwärmte auf dem Wasserbade unter Durchleiten eines kohlensäurefreien Luftstromes. Die mit dem Luftstrome abziehenden Gase wurden in mehreren mit verdünnter Salzsäure beschickten Waschflaschen von Aminen befreit.

Nachdem bei mehrstündigem Erhitzen und Durchleiten von Luft der ammoniakalische Geruch der Flüssigkeit verschwunden war, filtrierte ich vom $PbCl_2$ und PbO ab und schüttelte zur Entfernung der letzten Reste des gelösten $PbCl_2$ mit feuchtem Silberoxyd. Das Filtrat vom Bleioxyd uud Chlorsilber befreite ich durch Schwefelwasserstoff vom gelösten Silberoxyd, filtrierte abermals und dampfte das Filtrat auf ein kleines Volumen ein. Durch längeres Erwärmen des Rückstandes mit frisch bereitetem Kupferhydroxyd erhielt ich eine dunkelblau gefärbte Flüssigkeit, die nach dem Einengen und nachherigem langsamen Verdunsten des Wassers dunkelblaue Kristalle von Sarkosinkupfer lieferten.

Berechnet für $(C_3H_6O_2N)_2\ Cu + 2\,H_2O$ 13,07% H_2O
0,5522 S verloren bei 100° u. 40 mm, 0,0720 H_2O,
gefunden: 13,04% H_2O.
Berechnet für $(C_3H_6O_2N)_2\ Cu$ 26,53% Cu,
0,4788 getr. S, 0,1582 Cu,
gefunden: 26,40% Cu.

Der Inhalt der Waschflaschen, der die flüchtigen Produkte der Reaktion enthalten musste, wurde ebenfalls auf dem Wasserbade eingedampft. Durch Behandeln des trockenen Rückstandes mit absolutem Alkohol liess sich dieser in einen löslichen und einen unlöslichen Teil zerlegen. Der erstere Teil lieferte beim Versetzen mit Platinchlorid ein Gemisch von wenig Ammoniumplatinchlorid und Methylaminplatinchlorid, aus dem sich durch fraktionierte Kristallisation das leichter lösliche Methylaminplatinchlorid isolieren liess.

Berechnet für $(CH_3NH_2)_2\,H_2PtCl_6$ 41,48% Pt
0,3675 S, 0,1524 Pt,
gefunden: 41,47% Pt.

Der in absolutem Alkohol schwer lösliche Teil erwies sich durch sein Platinsalz als Ammoniumchlorid.

Berechnet für $(NH_4)_2\,PtCl_6$ 43,92% Pt
0,3637 S, 0,1594 Pt,
gefunden: 43,83% Pt.

Darstellung des Körpers II.

Das Filtrat von der Fällung des 8 Methyldiphenyldesoxykaffeins wurde mit Natriumcarbonat stark alkalisch gemacht und 6 bis 8 Mal mit Chloroform ausgeschüttelt. Die rotgefärbten, vereinigten Chloroformauszüge trocknete ich mit Natriumsulfat, engte vorsichtig auf dem Wasserbade ein und zog den dunkelbraun gefärbten Rückstand mehrmals mit Wasser aus. Die vereinigten, rötgefärbten, wässrigen Auszüge wurden genau mit verdünnter Salzsäure neutralisiert (Congopapier als Indikator), wobei die Farbe in gelb umschlug. Nach Behandeln mit Tierkohle und Filtrieren dampfte ich die nur noch schwach gefärbte Lösung auf dem Wasserbade bei gelinder Wärme ein. Der sirupöse Rückstand erstarrte beim Erkalten kristallinisch und konnte durch Aufstreichen auf Ton und Aufbewahren in feuchter Luft von dem letzten Teil der Mutterlauge befreit werden. Die so erhaltene schwach bräunlich gefärbte Kristallmasse liess sich durch wiederholtes Umkristallisieren aus Methylalkohol-Aether als mikrokristallinische Masse erhalten, die sich als wasserfrei erwies, aber Salzsäure in wechselnder Menge hartnäckig festhielt. Aus Wasser erhielt ich das Salz in gut ausgebildeten Kristallen; eine Bestimmung des Wassergehaltes erwies sich aber als nicht durchführbar, da das Salz beim Trocknen bei 100° eine tiefgreifende Zersetzung erlitt. Bei niedrigerer Temperatur (Methylalkoholbad) trat ein Gewichtsverlust nicht ein. Aus dem erhaltenen salzsauren Salze des Amins liess sich die freie Base durch Zusatz von starker Natronlauge zur konzentrierten Lösung des Salzes als ein gelb gefärbtes Oel abscheiden, das sich in mehr Wasser wieder löste. Die Base ist offenbar sehr zersetzlich, da sie schon nach kurzer Zeit einen deutlichen Geruch nach Methylamin zeigte. Bei der grossen Zersetzlichkeit der freien Base versuchte ich zunächst die Zusammensetzung derselben durch Analyse des salzsauren Salzes zu

erschliessen. Jedoch trotz der Ausführung einer ungewöhnlich grossen Anzahl von Analysen mit Material von verschiedener Darstellung, gelang es nicht, übereinstimmende Werte zu erhalten, was offenbar damit zusammenhängt, dass der Körper wechselnde Mengen von Salzsäure hartnäckig festhält, die sich ohne sichtliche Veränderung des Salzes nicht entfernen lassen. In dem Perchlorat des Amins fand sich dann schliesslich ein wasserfreies Salz, das bei der Analyse konstante Werte ergab. Zur Gewinnung desselben wurden die durch Ausziehen des Chloroformrückstandes erhaltenen wässrigen Lösungen statt mit Salzsäure mit Ueberchlorsäure neutralisiert (ebenfalls Congopapier als Indikator). Das so erhaltene Perchlorat erwies sich als wesentlich schwerer löslich als das salzsaure Salz und konnte deshalb auch leichter in reiner Form erhalten werden. Aus Wasser kristallisierte das Salz wasserfrei in derben Prismen Ausbeute aus 16,9 g 8 Methylkaffein 2,75 bis 3 g Perchlorat. Der Körper ist löslich in Wasser, Methylalkohol, Aceton, etwas schwerer löslich in Alkohol. Der Schmelzpunkt ist unscharf, bei 145° tritt eine von oben her beginnende Bläuung auf, bei 215° Aufschäumen, bei starkem Erhitzen über den Schmelzpunkt (bei 217) findet explosionsartige Verpuffung statt.

Berechnet für $C_{17}H_{32}N_8O_2(HClO_4)_2$
35,10% C, 5,89% H, 19,28% N, 12,20% Cl.
0,2300 S, 0,2951 CO_2, 0,1230 H_2O,
gefunden: 34,99% C, 5,98% H.
0,2588 S, 0,3320 CO_2, 0,1380 H_2O,
gefunden: 34,99% C, 5,96% H.
0,5020 S, 0,2470 AgCl,
gefunden: 12,17% Cl.
0,6126 S, 0,3010 AgCl,
gefunden: 12,15% Cl.
0,4206 S, nach Kjeldahl verbraucht 57,25 ccm $\frac{N}{10}$ HCl,
gefunden: 19,07% N.

Pikrat und Pikrolonat des Körpers II.

0,5 g des salzsauren Amins wurde in etwas Wasser gelöst und in eine Lösung von 1 g Pikrinsäure in 130 ccm Wasser langsam eingetragen. Es fiel ein Niederschlag von gelben Nadeln aus, den ich nach dem Filtrieren und Auswaschen mit Wasser auf Ton trocknete. Ausbeute gut. Schmelzpunkt unter Zersetzung und Schäumen bei 193—195°.

In analoger Weise wie das Pikrat liess sich auch das Pikrolonat durch Eingiessen einer Lösung des salzsauren Amins in überschüssige wässrige Pikrolonsäurelösung darstellen. Das Pikrolonat bildete gelbe Nadeln, die bei 218—219° unter Schwärzung schmolzen.

Sowohl das Pikrat wie das Pikrolonat des Amins scheinen keine ganz konstante Zusammensetzung zu haben, wenigstens ergaben die Analysen Werte, die von der Theorie nicht unerheblich abwichen.

Wismutjodiddoppelsalz des Körpers II.

Weitere Versuche, andere konstant zusammengesetzte Salze des Amins zu erhalten, schlugen fehl. Das Wismutjodiddoppelsalz, das beim Versetzen der mit Salzsäure angesäuerten Lösung des salzsauren Salzes mit Wismutjodidjodkaliumlösung als dunkelrotes kristallinisches Pulver ausfiel und sich unter dem Mikroskop als aus rautenförmigen Kristallen bestehend erwies, zeigte ebenfalls keine ganz konstante Zusammensetzung. Die Analyse ergab zwar Werte, die sich der Theorie näherten, bei Material verschiedener Darstellung ergaben sich aber nicht unbeträchtliche Differenzen im Wismut und Jodgehalt.

Spaltung des Körpers II.

10 g des salzsauren Amins wurden mit 40 ccm 20% Salzsäure im Bombenrohr 2 Stunden auf 120 bis 130° erhitzt.

Beim Oeffnen des Rohrs zeigte sich beträchtlicher Druck von Kohlensäure (Barytwasser). Den schwach bräunlich gefärbten Rohrinhalt dampfte ich zum Verjagen der überschüssigen Salzsäure auf dem Wasserbade zur Salzhaut ein und nahm den kristallinen Rückstand mit Wasser auf. Die filtrierte Lösung versetzte ich mit Platinchlorid im Ueberschuss (20 g Platin) und sog nach längerem Stehen von dem ausgeschiedenen Niederschlage ab. Das Filtrat engte ich zunächst auf dem Wasserbade ein und versetzte dann mit Alkohol. Von dem dadurch entstandenen Niederschlage wurde ebenfalls abgesogen und mit Alkohol nachgewaschen. Das Filtrat, das auf dem Wasserbade fast zur Trockne gebracht wurde, konnte durch nochmalige Aufnahme mit absolutem Alkohol von einer kleinen Menge Platinsalmiak und Methylaminplatinchlorid befreit werden. Insgesamt betrug die Menge dieser beiden Platindoppelsalze 28,5 g. Aus dem Gemisch dieser beiden Salze liess sich durch fraktionierte Kristallisation das Ammoniumplatinchlorid von dem leichter löslichen Methylaminplatinchlorid trennen.

Berechnet für $(NH_4)_2\ PtCl_6 = 43{,}96\,\%$ Pt.
0,8530 S, 0,3740 Pt,
gefunden 43,84 % Pt.
Berechnet für $(CH_3NH_3)_2\ PtCl_6$ 41,48 % Pt.
0,5898 S, 0,2460 Pt,
gefunden 41,70 Pt.

Aus dem in Alkohol löslichen Teil kristallisierte beim Fällen mit einem Ueberschuss von wasserfreien Aether eine bräunlich gelbe Kristallmasse aus, deren Menge nach dem Trocknen über Schwefelsäure 7,3 g betrug. Durch Umkristallisieren aus Wasser erhielt ich das Platindoppelsalz der Amidosäure, die sich durch die Analyse als Sarkosin erwies.

Berechnet für $(C_3H_7O_2N)_2H_2\ PtCl_6$ 33,19 % Pt.
0,5902 trockne S, 0,1960 Pt,
gefunden 33,21 % Pt.

Zur weiteren Identifizierung wurde aus dem Platinsalz durch Ausfällen des Platins mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen des vom Schwefelwasserstoff befreiten Filtrats mit Kupferoxyd das charakteristische Kupfersalz des Sarkosins dargestellt. Dabei hinterblieb das Sarkosinkupfer in blauen Blättchen, die sich merkwürdigerweise als wasserfrei erwiesen.

Berechnet für $(C_3H_6O_2N)_2$ Cu 26,53% Cu
0,3602 S, 0,1180 CuO,
gefunden: 26,18% Cu.

Durch Befeuchten des wasserfreien Produktes mit etwas Wasser und Impfen mit wasserhaltigem Sarkosinkupfer fand Umwandlung des wasserfreien Salzes in das dunkler gefärbte wasserhaltige Salz statt. Diese Umwandlung liess sich unter dem Mikroskop gut verfolgen.

Elektrolytische Reduktion des 8 Methylkaffeins.

Um durch direkten Vergleich festzustellen, ob in dem Amin etwa ein 8 Methyldesoxykaffein vorliege, habe ich den letzteren Körper durch Reduktion des 8 Methylkaffeins dargestellt. Bei den ersten Versuchen resultierte eine sehr schlechte Ausbeute an Reduktionsprodukt; bei näherer Untersuchung zeigte es sich, dass das Arsengehalt der anfangs benutzten Schwefelsäure die Reduktion fast völlig verhinderte. Die Schwierigkeit verschwand bei Anwendung von völlig reiner Schwefelsäure.

Die Ausführung der Reduktion gestaltete sich folgendermassen:

20 g 8 Methylkaffein wurde in 100 g 50% Schwefelsäure gelöst und bei einer Spannung von 20 Volt und einer Stromdichte von 8 Ampère an einer Bleikathode von etwa 100 qcm Oberfläche $1^1/_2$ Stunden unter Anwendung einer Diaphragmas reduziert. Die Temperatur musste dabei auf 20—25° gehalten werden. Zur Aufarbeitung neutralisierte

ich nach dem Verdünnen mit dem doppelten Volumen Wasser mit Kalkmilch und saugte noch heiss von dem ungelösten Calciumsulfat ab. Beim Erkalten schied sich aus dem Filtrate schon ein Teil des gewünschten Körpers ab. Der Rest konnte der Lösung durch mehrmaliges Ausschütteln mit Chloroform entzogen werden. Beim Verdunsten der Chloroformauszüge blieb das 8 Methyldesoxykaffein als schwach gelblich gefärbte Masse zurück. Letztere wurde mit dem aus der erkalteten wässrigen Lösung ausgefallenen Reaktionsprodukt vereinigt, scharf getrocknet und dann in 2 Teilen 10% Salzsäure gelöst. Diese salzsaure Lösung schüttelte ich nun einige Male mit etwas Chloroform aus, wobei etwas unverändertes 8 Methylkaffein und färbende Substanzen in Lösung gingen. Dann machte ich alkalisch und extrahierte wieder mit Chloroform. Diese Chloroformlösungen hinterliessen beim Abdunsten das 8 Methyldesoxykaffein in ziemlich reiner Form und in einer Ausbeute von 70%. Aus den Gypsrückständen liessen sich durch Ausziehen mit Chloroform noch beträchtliche Mengen des Reaktionsproduktes gewinnen. Zur Analyse musste das Rohprodukt noch mehrere Male aus heissem Wasser umkristallisiert werden. Der Körper ist löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol, Essigester und Eisessig; schwer löslich in Ligroin, Aether und kaltem Wasser, leicht löslich in kochendem Wasser.

Schmelzpunkt 128—129°.

Berechnet für $C_9H_{14}N_4O + 2\,H_2O$ 15,65% H_2O
0,5086 S, Gewichts-Verlust beim Trocknen 0,0804,
gefunden: 15,817% H_2O.

Zur Analyse musste das Material im Xylolbad bei 40 mm und in einer Wasserstoffatmosphäre getrocknet werden.

Berechnet für $C_9H_{14}N_4O$
55,63% C, 28,86% N, 7,26% H,

0,1658 S, 0,1078 H_2O, 0,3380 CO_2,
gefunden: 7,272% H, 55,60% C.
0,1614 S, 0,1020 H_2O, 0,3280 CO_2,
gefunden: 7,05% H, 55,43 % C.
0,1860 S, 45,2 ccm N bei 15,5° u. 761 mm,
gefunden: 28,79% N.

Weitere bei der Darstellung des 8 Methyldiphenyldesoxykaffeins erhaltene Produkte.

Die zur Gewinnung des 8 Methyldiphenyldesoxykaffeins mit konzentrierter Salzsäure ausgeschüttelte benzolische Lösung wurde behufs Wiedergewinnung des Benzols abdestilliert und der Rückstand der Wasserdampfdestillation unterworfen. Dabei konnte zunächst etwas Phenol mit Bromwasser im Destillate nachgewiesen werden, dann gingen grössere Mengen von Diphenyl über, das an seinem Schmelzpunkt 75° und seinen sonstigen Eigenschaften erkannt wurde. Der bei der Destillation verbliebene körnige, braune Rückstand zeigte nach dem Aufstreichen auf Ton und mehrfachem Umkristallisieren Schmelzpunkt und Eigenschaften des Triphenylcarbinols. Es fanden sich also hier dieselben Substanzen, die auch E. Enkelstroth bei der Darstellung des Diphenyldesoxykaffeins als Nebenprodukte erhalten hat.

Darstellung von 8 Phenylkaffein.

Um die Einwirkung des Phenylmagnesiumbromids auf ein noch anderes Derviat des Kaffeins zu untersuchen, habe ich aus dem 8 Phenyltheophyllin durch Methylieren das bisher noch nicht beschriebene 8 Phenylkaffein dargestellt.

Das Ausgangsmaterial zur Gewinnung dieses Körpers war 1.3 Dimethyl 4.5 diamino 2.6 dioxypyrimidin, das ich der Liebenswürdigkeit der Firma Bayer & Co. in Elberfeld verdanke. Dieses führte ich zunächst nach dem Ber. der

Chem. Gesellschaft B. 39. I. 233. beschriebenen Verfahren durch Kochen mit Benzaldehyd in alkalischer Lösung in Benzyliden 4.5 diamino 1.3 dimethyl 2.6 dioxypyrimidin über. Letzteres lieferte bei der Oxydation mit wasserfreien Eisenchlorid nach der ebendort beschriebenen Methode 1.3 Dimethyl 8 phenylxanthin oder 8 Phenyltheophyllin. Zur Methylierung desselben wurde eine Lösung des 8 Phenyltheophyllins in ziemlich verdünnter Natronlauge (durch konzentrierte Natronlauge wird Natriumphenyltheophyllin als gequollene Masse abgeschieden) in einer Glasstöpselflasche mit Methylsulfat längere Zeit geschüttelt. Weiterer abwechselnder Zusatz von Methylsulfat und Natronlauge erfolgte in der bei dieser Art der Methylierung üblichen Weise. Nach längerem Schütteln schied sich ein kristallinischer Niederschlag ab, der sich bei längerem Stehen noch vermehrte. Das so erhaltene Rohprodukt wusch ich zunächst mit verdünnter Natronlauge, dann mit Wasser und trocknete es. Ausbeute 90% der Theorie. Durch Kristallisation aus verdünntem Alkohol konnte das Produkt in reiner Form erhalten werden. Es stellt ziemlich lange weisse Nadeln dar vom Schmelzpunkt 179–180°. Der Körper ist löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig und Benzol, leicht löslich in Chloroform, schwer löslich in Aether und Petroläther. Eine alkoholische Lösung des 8 Phenylkaffeins zeigt schwach bläuliche Fluorescenz.

Berechnet für $C_{14}H_{14}N_4O_2$,
62,16% C, 5,22% H, 20,77% N,
0,1654 S, 0,3776 CO_2, 0,0808 H_2O,
gefunden: 62,26% C, 5,46% H.
0,1672 S, 29,3 ccm N bei 12° u. 752 mm,
gefunden: 21,04% N.

Phenylmagnesiumbromid und 8 Phenylkaffein.

2,88 g Magnesium wurden mit 19,2 g Brombenzol und 60 ccm absolutem Aether zur Reaktion gebracht und zu der erhaltenen Lösung 4,5 g Phenylkaffein in $^3/_4$ Liter warmen Benzol gelöst hinzugegeben. Auch hier entstand ein weisser, voluminöser Niederschlag, der sich beim 5 stündigen Erhitzen auf dem Wasserbade allmählich gelb bis braungelb färbte, während die überstehende Flüssigkeit eine rötliche Färbung annahm. Nach dem Stehen über Nacht wurde mit Salzsäure und Eis zersetzt (Eis und 40% Salzsäure je 40 g) die salzsaure Lösung von der benzolhaltigen Flüssigkeit im Scheidetrichter getrennt und die letztere 4 Mal mit je 50 ccm 25% Salzsäure ausgeschüttelt. Die nach dem Ansäuern im Reaktionskolben verbliebene, fest an der Wandung haftende Masse, die in Salzsäure unlöslich war, liess sich ebenfalls durch Schütteln mit Salzsäure und Aether in Lösung bringen. Die vereinigten salzsauren Flüssigkeiten neutralisierte ich nun mit Natriumcarbonat unter Anwendung von Congopapier als Indikator, wobei das gelbbraun gefärbte Reaktionsprodukt ausfiel, das durch Aufstreichen auf Ton und Umkristallisieren aus Alkohol rein erhalten werden konnte. Im Gegensatz zu dem aus 8 Methylkaffein erhaltenen Produkt löste sich dieser Körper in konzentrierte Schwefelsäure mit rosaroter Farbe. Ausbeute etwa 0,5 bis 1 g Schmelzpunkt 235°. Der Körper erwies sich identisch mit dem von H. Schulze aus Phenylmagnesiumbromid und Aethoxykaffein erhaltenen Produkt vom Schmelzpunkt 235°. Die Identität beider Körper konnte ausser durch Analyse auch durch Bestimmung des Schmelzpunktes einer Mischprobe beider Körper festgestellt werden. Die Mischprobe schmolz wie die beiden reinen Körper bei 235°.

Berechnet für $C_{26}H_{24}N_4O$
76,39% C, 5,92% H, 13,75% N,

0,2084 S, 0,5860 CO_2, 0,1180 H_2O,
gefunden: 76,69% C, 6,33% H.
0,2230 S, 25,6 mm N bei 770 mm u. 15°,
gefunden: 13,79% N.

Das Filtrat von der Fällung des 8 Phenyldiphenyldesoxykaffeins machte ich mit Natriumcarbonat stark alkalisch und extrahierte zu wiederholten Malen mit Chloroform. Die rotgefärbten Cloroformauszüge dampfte ich auf ein kleines Volumen ein und nahm dann mit Alkohol auf. Hierauf wurde mit Perchlorsäure angesäuert (Kongopapier als Indikator) und die saure alkoholische Lösung auf dem Wasserbade eingeengt. Den gelbgefärbten Rückstand wusch ich dann noch solange mit Aether, bis letzterer farblos ablief und strich den Körper schliesslich auf Ton. Durch Kristallisation aus viel heissem Wasser konnte das neue Perchlorat in reiner Form erhalten werden. Ausbeute etwa 2,5 g. Schmelzpunkt 223—226° unter Aufschäumen. Der Körper ist ziemlich schwer löslich in Wasser, Alkohol und Methylalkohol, etwas leichter in warmem Aceton.

Berechnet für $(C_{27}H_{36}N_8O_2)(HClO_4)_2$
45,94% C, 5,43% H, 15,89% N, 10,06% Cl.
0,2280 S, 0,3840 CO_2, 0,1150 H_2O,
gefunden: 45,85% C, 5,63% H.
0,2210 S, 0,3750 CO_2, 0,1080 H_2O,
gefunden: 46,27% C, 5,48% H.
0,4834 S, verbraucht nach Kjeldahl 56,24 ccm $\frac{N}{10}$ HCl,
gefunden: 16,16% N.
0,5380 S, 0,2264 AgCl, gefunden: 10,40% Cl.
0,5440 S, 0,2290% Ag Cl, gefunden: 10,41% Cl.

Auch hier dampfte ich die benzolhaltige Mutterlauge ein und destillierte den Rückstand mit Wasserdampf. Dabei fanden sich dieselben Nebenprodukte wie bei der Darstellung des 8 Methyldiphenyldesoxykaffeins. Zuerst konnte

im Destillat Phenol mit Bromwasser nachgewiesen werden, dann gingen beträchtliche Mengen Diphenyl über, und der nicht flüchtige Teil des Rückstandes bestand aus Triphenylcarbinol.

Herrn Professor Dr. H. Schulze, auf dessen Anregung hin ich vorliegende Arbeit ausführte, spreche ich auch an dieser Stelle für die allzeit liebenswürdige Unterstützung, die er mir während derselben zuteil werden liess, meinen herzlichsten Dank aus.

Lebenslauf.

Am 27. November 1882 wurde ich, Richard Oskar Theodor Otto Steffens, in Alterstedt, Kreis Langensalza, woselbst mein Vater ev. luther. Pastor war, geboren. Meine Schulbildung erhielt ich auf dem Gymnasium zu Neuhaldensleben, welches ich Michaelis 1902 mit dem Zeugnis der Reife verliess, um mich dem Apothekerberuf zu widmen.

Nach dreijähriger praktischer Tätigkeit bezog ich im Oktober 1905 die Universität Halle. An derselben bestand ich im November 1907 das pharmazeutische Staatsexamen und im Januar 1909 das Verbandsexamen. Im Mai 1909 wurde mir in der pharmazeutischen Abteilung des chemischen Instituts die Stelle eines Hilfsassistenten übertragen, die ich bis zum April 1911 inne hatte. Während dieser Zeit begann ich die vorliegende Arbeit, die im Wintersemester 1911/1912 beendet wurde.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen folgender Herren Professoren und Dozenten: Döbner, Volhard, Vorländer, Schulze, Klebs, Mez, Karsten, Küster, Dorn, Menzer, Uphues, Meumann, Kathe.

Ihnen allen spreche ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus.